

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication  
number:

1020020074922 A

(43) Date of publication of application:

04.10.2002

(21) Application number: 1020010015001  
(22) Date of filing: 22.03.2001(71) Applicant: SAMSUNG ELECTRONICS  
CO., LTD.(72) Inventor: KIM, SEONG TAE  
LEE, YUN JEONG  
PARK, SUN YEON  
PARK, YEONG UK  
WON, SEOK JUN  
YOO, CHA YEONG

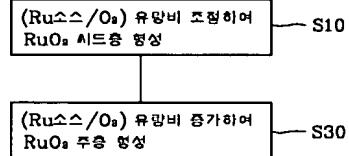
(51) Int. Cl H01L 21/205

## (54) METHOD FOR DEPOSITING RUTHENIUM LAYER INCLUDING RUTHENIUM OXIDE SEEDING LAYER

## (57) Abstract:

PURPOSE: A method for depositing a ruthenium layer including a ruthenium oxide seeding layer is provided to improve a step coverage and a surface morphology of the ruthenium layer deposited on a pattern of a three-dimensional structure.

CONSTITUTION: A ruthenium layer is deposited twice by changing the condition of a chemical vapor deposition process of the ruthenium layer. A seeding layer including a ruthenium oxide layer is formed by reducing a flow rate between a ruthenium source and an oxygen gas supplied to a chamber in order to form possible uniformly and finely seed particles(S10). A main ruthenium layer is formed on an upper surface of the seeding layer by increasing a flow rate between a ruthenium gas and the oxygen gas within the same chamber by an in-situ process(S30). The seeding layer including the ruthenium oxide layer is a RuO<sub>2</sub> layer or a mixed layer of Ru and RuO<sub>2</sub>.



&amp;copy; KIPO 2003

## Legal Status

Date of request for an examination (20010322)

Final disposal of an application (application)

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01L 21/26(11) 공개번호 특 2002-0074922  
(43) 공개일자 2002년 10월 04일

(21) 출원번호	10-2001-0015001
(22) 출원일자	2001년 03월 22일
(71) 출원인	삼성전자 주식회사 경기 수원시 팔달구 매단3동 416
(72) 발명자	원석준 서울특별시 관악구 봉천7동 1603-25 유차영 경기도 수원시 권선구 금곡동 530번지 엘지빌리지 203동 1302호 김성태 서울특별시 서초구 서초동 1436-1 현대아파트 20동 805호 박영욱 경기도 안양시 동안구 갈산동 샘마을 임광아파트 301동 703호 이윤정 서울특별시 관악구 남현동 1081-34 박순연 대구광역시 남구 봉덕동 539-11 (74) 대리인 이영필, 정상빈

(54) 루테늄 산화막 씨딩층을 포함하는 루테늄막 증착 방법

화학 기상증착 햄버에 도입되는 산소 가스 유량 및 루테늄 소스의 유량 중의 적어도 하나를 조절하여 산소 가스에 대한 루테늄 소스의 유량비를 감소시킴으로써, 웨이퍼 상에 루테늄 산화막을 시드로 하는 씨딩층을 형성한다. 다음 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량비를 상대적으로 증가시켜 씨딩층 상에 루테늄 주출을 형성함으로써 루테늄막을 완성한다. 루테늄 산화막을 포함하는 씨딩층 및 미련 씨딩층을 포함하는 루테늄막은 트렌치 또는 흠이 제공된 하지막 상에 형성될 경우, 그의 모풀로지 및 단자 도포성이 우수하게 되어, 예를 들면, 실린더형 또는 핀형과 같은 캐페시터의 하부/상부 전극에 사용될 수 있다.

도 1a

도 1b

도 1c

루테늄 산화막, 유량비, 모풀로지, 단자 도포성

도 2a

도 2b

도 1은 증착 조건 중 햄버 내의 압력과 기판 온도의 변화에 따라 화학기상 증착되는 루테늄막의 모풀로지의 분포를 개념적으로 도시한 그래프이다.

도 2는 증착 조건 중 햄버 내의 압력과 산소 가스의 유량의 변화에 따라 화학기상증착되는 루테늄막의 모풀로지 분포를 개념적으로 도시한 그래프이다.

도 3a 및 도 3b, 도 4a 및 도 4b 그리고 도 5a 및 도 5b는 각각 다른 조건에서 화학 기상증착된 루테늄막의 표면 및 단면을 주사전자현미경으로 촬영한 사진들이다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 루테늄막의 증착 방법을 나타내는 흐름도 및 이에 의해 형성된 루테늄막의 단면도를 나타낸다.

도 7은 씨딩층 형성 공정에서 루테늄 소스/산소 가스의 유량비에 따른 증착률의 변화의 일례를 보여주는 그래프이다.

도 83 내지 도 88는 도 7의 A 내지 D 조건에 있는 씨딩<sup>9</sup>의 표면을 주사전자현미경으로 관영한 사진들이다.

도 9는 도 7의 A와 D 조건에 있는 씨딩율을 엑스선 회절 분석법으로 분석한 결과를 보여주는 그래프이다. 도 10은 씨딩율 형성 과정에서 무테늄 소스/산소 가스의 유량비에 따른 증착율의 변화의 다른 예를 보여주는 그래프이다.

도 11a 및 도 11b는 트렌치를 구비한 하지막 상에 본 발명의 사상에 따라 형성된 무데늄막의 표면 및 단면을 주사현미경으로 관찰한 사진들이다.

ପ୍ରକାଶକ ପତ୍ର

ପ୍ରକାଶକ

## କୁଣ୍ଡଳ କାଳେ ମହା ରାଜ୍ୟ ପରିବାର

본 발명은 루테늄막의 증착 기술에 관한 것으로, 특히 3차원 구조의 패턴에 증착된 루테늄막의 표면 모양  
로지 및 단차 도포성을 향상시킬 수 있는 무테늄막의 증착 방법에 관한 것이다.

루테늄(Ru), 백금(Pt), 미라듐(Ir), 오스뮴(Os) 등의 귀금속은 높은 가격때문에 반도체 접적 회로에 별로 쓰이지 않았으나, 최근 이를 귀금속 또는 그 산화물을 캐퍼시터의 하부 전극 또는 상부 전극으로 사용하는 연구가 활발해지고 있다. 이는 최근 높은 유전 상수를 가지는  $Ta_2O_5$ , BST((Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>), PZT((Pb, Zr)TiO<sub>3</sub>) 등의 음점율 유전막으로 사용하는 경우에, 종래 전극음점율로 많이 사용하던 다결정 실리콘으로는 원하는 캐퍼시터의 전기적 특성을 얻지 못하기 때문이다. 또한, 특히 무테늄의 경우 누설 전류 특성이 우수하고 백금보다 식각이 용이하여 루테늄막을 캐퍼시터의 전극으로 사용하기 위한 연구가 활발해지고 있다.

증례, 루테늄막을 형성하는 방법으로는 스퍼터링법을 주로 이용하였다. 스퍼터링법에 의해 형성된 루테늄막은 조밀하게 형성되고 표면 모양으로서 양호하여 누선전류 특성이나 면적형 특성이 우수하다. 그러나, 스퍼터링법에 의한 무테늄막은 단차 도포성이 나빠, 고집적도에 따른 높은 캐패시턴스의 확보를 위한 실린더형이나 편향의 입체적인 형상을 가지는 캐패시터 전극 형성에 적용하기 곤란한 단점이 있다.

스퍼터링법의 나쁜 단자 도포성을 극복할 수 있는 방법으로서 제안된 것이 화학기상증착법이다. 화학기상증착법은 기화된 루테늄 소스와 반응 가스(축매)를 이용하여 기판이나 충전 절연막 상에 루테늄을 증착함으로 단자 도포성이 우수한 특징이 있다. 그러나, 화학기상증착법으로 형성된 루테늄막은 스퍼터링법으로 형성된 루테늄막에 비해 표면 모종로지가 내파 원하는 누설전류 특성이나 면적항을 얻기 힘들다는 단점이 있다.

## 第十一章 亂世之亂世：民變與社會動盪

따라서, 본 만명미 이루고자 하는 기술적 과제는 단차 도포성과 표면 모출로지 특성이 양호한 무테늄막을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제를 달성하기 위해, 웨이퍼가 적재된 화학기상증착 햄버를 준비한다. 화학 기상증착 햄버에 도입되는 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비를 조절하여, 웨이퍼 상에 루테늄 산화막을 시드로 하는 쌌팅층을 형성한다. 다음 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량비를 증가시켜 쌌팅층 상에 루테늄 주층을 형성함으로써 루테늄막을 형성한다. 루테늄 산화막의 쌌팅층을 형성하기 위해서는 먼저, 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비를 높여가면서 쌌팅층의 층화를 속도가 급격히 증가하는 시점을 파악한다. 그리고 파악된 시점에서 결정되는 유량비 조건을 근거로 하여 유량비를 좀더 높이면 입자의 크기가 작으면서도 시드의 형성 밀도가 높은 쌌팅층을 형성할 수 있다. 한편, 쌌팅층 형성을 위한 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비는 화학 기상증착 햄버의 구조, 알력, 기판 온도 또는 루테늄 소스의 종류에 따라 변동된다. 또한 쌌팅층 형성을 위한 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비는 산소 가스의 유량을 고정한 상태에서 루테늄 소스의 유량을 줄이는 방법, 루테늄 소스의 유량은 고정한 상태에서 산소 가스의 유량은 증가시키는 방법 그리고 루테늄 소스의 유량은 줄이면서 동시에 산소 가스의 유량은 증가시키는 방법에 의해 조절될 수 있다.

한편, 씨딩층의 혈성 밀도를 증가시키기 위해, 씨딩층 혈성 단계에서 화학기상증착 햄버의 압력을 제 1 압력으로 유지되고 산소 가스의 유량은 제 1 유량으로 유지되며, 주층 혈성 단계에서는 화학기상증착 햄버의 압력을 제 1 압력보다 낮은 제 2 압력으로 유지되고 산소 가스의 유량은 제 1 유량보다 적은 제 2 유량으로 유지되게 한다. 구체적으로, 제 1 압력은 5 내지 50Torr이고, 제 2 압력은 0.1 내지 10Torr이며, 제 1 유량은 500 내지 2000scc/m이며, 제 2 유량은 10 내지 300scc/m인 것이 바람직하다.

또한, 씨딜총 및 루테늄 조충의 혼성 단계에서, 화학 기상증합 험버의 온도는 200 내지 400°C로 유지되어 씨딜총 혼성 단계보다 무테늄 조충 혼성 단계에서 더 높게 하는 것이 바람직하다.

씨팅흔 형성 단계와 뮤터늄 주흔 형성 단계 사이에, 산소 또는 오존 분위기에서 씨팅흔을 열처리 할 수 있고, 뮤터늄 주흔 형성 단계 마그에도 산소 또는 오존 분위기에서 열처리 할 수도 있다.

이러한 루테늄 막을 형성하기 위한 소스로는 기화된  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_1\text{H}_5\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_1\text{H}_5)_2$  또는  $\text{Ru}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ 를 사용할 수 있다.

보다 구체적으로, 무테늄 소스로  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ 를 사용하는 경우 산소 가스 유량에 대한 무테늄 소스의 유량의 비가  $6 \times 10^{-6}$  미하에서 무테늄 산화막 쌓임이 형성되기 시작한다.

전술한 쌓임과 무테늄 주향으로 이루어진 무테늄막을 트렌치 구조를 가지는 하지막 상에 형성하면, 비그 두께가 얇더라도 무테늄막이 하지막의 노출없이 트렌치의 내벽에도 균일하게 형성된다. 따라서, 본 발명에 의한 무테늄막은 양호한 단차 도포성과 모듈로지션 갖는다.

이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명을 설명한다.

본 발명을 설명하기 앞서, 화학기상증착법에 의해 형성된 무테늄막의 특성을 살펴본다. 무테늄막은 화학기상증착법으로 형성하면 도 1 및 도 2에 나타난 것과 같은 경향을 보임을 알 수 있었다. 화학기상증착이 이루어지는 햄버의 온도가 낮으면 햄버의 압력이 낮은 경우에 또는 햄버에 공급되는 산소 가스의 유량이 많고 압력이 높은 경우에는 도 3a 및 도 3b에 도시된 것과 같은 형상의 무테늄막이 형성된다. 형상의 무테늄막은 씨드형성 밀도는 커서 단차도포성은 우수하나 쌓임에는 무테늄 이외에 산소가 불순물로 포함되어 있어 면적성이 크며, 씨드 입자의 모양에 형성이 많이 존재하여 캐페시터의 전극으로 사용될 경우 누설전류가 발생할 수 있다.

한편, 햄버 내의 기판 온도가 높으며 햄버의 압력이 높은 경우에 또는 햄버에 공급되는 산소 가스의 유량이 적고 압력이 낮은 경우에는 도 5a 및 도 5b에 도시된 것과 같은 암상의 무테늄막이 형성된다. 암상의 무테늄막은 모든 방향으로 균일하게 입자 성장이 이루어지거나 씨드 형성 밀도가 작다. 따라서, 두껍게 증착하는 경우 표면 모듈로지는 형상에 비해 좋고 면적형은 상대적으로 낮으나, 얕게 증착하는 경우 씨드 형성이 풍선형성하게 이루어져 입자와 입자 사이에 하지막이 드러나므로, 균일한 박막의 증착에는 부적합하다. 따라서, 3차원 구조의 트렌치 또는 흙이 제공된 반도체 기판 상에 암상의 무테늄막을 얕게 증착하면, 도 5b에 도시된 것과 같이 트렌치 또는 흙의 내벽에는 루테늄막이 불연속적으로 형성된다.

판상의 무테늄막의 경우는 형상과 암상의 중간 정도의 단차 도포성과 모듈로지 특성을 가진다. 그런데, 암상의 루테늄막과 마찬가지로, 3차원 구조의 트렌치 또는 흙이 제공된 반도체 기판 상에 판상의 무테늄막을 얕게 증착하면, 도 4b에 도시된 것과 같이 트렌치 또는 흙의 내벽에는 무테늄막이 불연속적으로 형성된다.

한편, 반도체 소자가 점차 고집적화됨에 따라 실린더형 또는 판형과 같은 3차원적인(입체적인) 모양의 캐페시터 전극이 채용되고 있으며, 이런 캐페시터 전극을 구현하기 위해서는 단차 도포성이 좋고 균일하게 증착되며 전기적 특성이 우수한 박막이 요구된다. 따라서 위와 같은 형상, 판상이나 암상의 루테늄막은 3차원적인 모양의 캐페시터의 상부/하부 전극 또는 다층 금속 배선의 본체 클러그 또는 상부 배선 등에 그대로 사용하기 힘들게 되었다.

따라서, 도 6a 및 도 6b에 도시된 것과 같이, 본 발명에서는 루테늄막의 화학 기상 증착 공정 조건을 변화시켜 루테늄막을 2단계로 증착한다. 초기에는 가능한 씨드 입자를 조밀하고 균일하게 형성하기 위해 햄버에 공급되는 산소 가스의 유량에 대한 무테늄 소스의 유량 비율을 감소시켜 루테늄 산화막( $\text{RuO}_2$ )으로 이루어진 쌓임(50)을 형성한다. (S10) 이후에, 인시튜(*in-situ*)로 동일 햄버 내에서 산소 가스의 유량에 대한 루테늄 가스의 유량비를 증가시켜 쌓임(50) 상면에, 입자 성장이 균일하게 이루어지는 루테늄 주층(55)을 형성한다. (S30)

여기서, 무테늄 산화막을 포함하는 쌓임(50)이란 무테늄에 산소가 불순물로서 함유된 형태가 아닌  $\text{RuO}_2$  또는  $\text{Ru}$ 와  $\text{RuO}_2$ 가 혼재되는 상태의 층을 의미한다.

도 7, 도 8a 내지 도 8d, 도 9 및 도 10을 참고로, 무테늄 산화막을 포함하는 쌓임을 형성하는 방법을 살펴본다.

산소 가스 유량에 대한 무테늄 소스의 유량을 감소시키는 방법으로 3가지를 들 수 있다. 첫째 햄버 내로 유입되는 산소 가스의 유량을 고정한 상태에서, 루테늄막을 증착하기 위한 루테늄 소스의 유량을 서서히 줄이는 경우, 둘째, 루테늄 소스의 유량을 고정한 상태에서 산소 가스의 유량을 증가시키는 경우 및 세째 루테늄 소스 유량을 감소시키면서 산소 가스의 유량을 증가시키는 경우가 있다.

도 2의 그래프는 첫번째 방법을 사용하여 쌓임을 형성하는 과정을 보여주며 도 10의 그래프는 두번째 방법을 사용하여 쌓임을 형성하는 과정을 보여주기 위한 것이다. 한편, 무테늄 소스로는 기화된  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  또는  $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 을 사용할 수 있으며, 도 7 및 도 10의 그래프는 루테늄 소스로서  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ (이하에서는  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 라 함)를 사용하여 나온 결과이다.

먼저 도 7를 살펴보면, 20Torr의 압력 하에서 산소 가스 유량을 1250sccm으로 고정하고 루테늄막을 증착하기 위한 무테늄 소스의 유량을 서서히 줄여가면서 형성되는 쌓임의 증착률(또는 증착 두께)을 관찰하였다. 무테늄 소스의 유량을 0.09ccm(상태 E)에서 0.06ccm(상태 D)으로 감소시켜도 쌓임의 증착 속도에는 큰 변화가 없으며, 루테늄 소스의 유량을 0.05ccm(상태 C)로 감소시키면 증착 두께가 약간 증가한다. 그런데, 무테늄 소스의 유량을 0.05ccm(상태 C)이하로 만들면 쌓임의 증착 두께는 급격히 증가한다. 그러면, 증착 두께의 변화가 쌓임의 입자의 모양 및 밀도에 어떤 영향을 주는지 살펴본다. 상태 D에서는 도 8d에 도시된 것과 같이 쌓임의 입자 모양이 형상과 떠게 된다. 전술한 바와 같이 형상의 입자를 갖는 쌓임은 높은 씨드 형성 밀도를 가진다. 그런데, 상태 C에 도달하면 도 8e에 도시된 것과 같이 입자의 모양이 형상에서 동급동급한 모양으로 변화되기 시작한다. 즉, 형상의 구조가 가지는 경점이 줄어들기 시작한다. 루테늄 소스의 유량을 계속 줄이면 즉, 산소 가스 유량에 대한 무테늄 가스 유량의 비율 계속 줄이면 상태 B 및 상태 A의 쌓임을 활용한 도 8b 및 도 8a에 나타난 바와 같이, 동급동급한 모양을 가지는 입자의 크기가 작아져서 씨드 형성 밀도는 높아지고, 입자는 형점이 없는 동급동급한 입자로 변하게 됨을 알 수 있다.

이상에서, 산소 가스의 유량에 대한 무테늄 소스의 유량비가 일정치 미하가 되면 조밀하면서도 균일한 시드로 이루어진 쌓임이 형성됨을 알 수 있다. 즉, 쌓임의 모듈로지와 단차 도포성이 양호함을 알 수 있

4

전술한 씨딩총 상면에, 통상의 화학기상증착법으로 루테늄 주총을 형성한다. 주총 형성 시에는 씨딩총 형성시 사용된 산소 가스의 유량에 대한 루테늄 소스의 유량비보다 큰 유량비를 사용한다. 주총이 양호한 모풀로지와 단차 도포성을 갖는 씨딩총 상면에 형성되므로, 주총 또한 모풀로지와 단차 도포성이 양호하게 된다. 또한, 씨딩총의 써드가 첨점이 없는 동틀등글한 모양을 가지므로, 이런 씨딩총을 포함하는 루테늄막을 캐스팅시의 상부/하부 전극 또는 다른 금속 배선의 상부 배선에 사용할 경우에, 누설 전류가 발생 가능성이 상당히 줄어들게 되었다.

도 9를 참조하여, 도 7의 상태 A와 상태 D의 조건에서 증착된 막을 엑스레이 회절 분석법을 통해 분석한 결과를 살펴보면, A조건에서 증착된 막은 루테늄 산화막이며 D조건에서 증착된 막은 루테늄막임을 알 수 있다.

30Torr의 압력 하에서 Ru(EtCp)의 유량을 0.03ccm으로 고정하고 산소 가스의 유량을 서서히 증가시키면서, 써딩총의 증착률(또는 증착 두께)을 관찰하였다. 산소 가스의 유량을 500sccm(상태 1)에서 1000sccm(상태 H)와 1500sccm(상태 G)로 증가시키면 증착두께가 약간 증가한다. 그런데, 산소 가스의 유량을 2000sccm(상태 F)로 증가시키면 써딩총의 증착 두께는 급격히 증가한다. 그리고, 도 10에 표시된 바와 같이, 증착 두께의 변화가 급격히 일어난 지점인 상태(F)에서는 루테늄 산화막이 형성되고 나머지 지점(상태 G, H 및 I)에서는 루테늄막이 형성된다. 도 7, 도 8a, 내지 도 8d 및 도 9e에 나타난 바와 같이, 루테늄 산화막일 경우에는 시드의 형성 밀도가 조밀하고 첨점이 없다. 즉, 루테늄 소스 유량을 고정한 상태에서 산소 가스의 유량을 증가시켜서도, 표면 모풀로지 및 단차 도포성이 양호한 써딩총을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

도 7 및 도 10의 결과로부터, 루테늄 소스의 유량과 산소 가스의 유량 양자가 씨팅층의 모풀로지와 단차 도포성이 영향을 줄을 알 수 있었다. 따라서, 개시되지 않았으나, 루테늄 소스의 유량은 감소시키면서 산소 가스의 유량도 증가시킬 경우에도 모풀로지와 단차 도포성이 양호한 씨팅층을 얻을 수 있음을 자명하다.

한편, 씨딩총 형성 시 루테늄 산화막이 형성되는 조건 즉, 증착 속도의 급격한 증가가 발생되는 시점은 증착에 사용되는 햄버의 구조, 햄버의 압력, 햄버내의 기판의 온도, 사용하는 루테늄 소스의 종류 등에 따라 달라질 수 있다.

한편, 씨딩층의 시드 형성 밀도를 더욱 높이기 위해, 씨딩층 형성 시의 챔버의 압력을, 루테늄 주층 형성 시의 챔버의 압력보다 높게 유지하고, 산소 가스의 유량을 루테늄 주층 형성 시의 산소 가스의 유량보다 크게 하는 것이 바람직하다. 예를 들면 씨딩층 형성 시의 챔버의 압력은 5 내지 50Torr로 유지하고 산소 가스의 유량은 500 내지 2000sccm으로 유지하고 주층 형성 시에는 0.1 내지 10Torr로 유지하며 산소 가스 유량은 10 내지 300sccm으로 유지할 수 있다.

또한, 씨드 형성 밀도를 더욱 더 증가시키기 위한 일환으로, 일정 온도 범위에서, 씨딩총 형성 시의 기판 온도를 주출 형성 시의 기판 온도보다 낮게 설정할 수 있다.

구체적으로, 도 7에 도시된 RuO<sub>2</sub>가 함유된 씨딩층을 형성하기 위해서는 산소 가스의 유량에 대한 루테늄 소스의 유량비가 0.05/1250( $4 \times 10^{-5}$ )이하이며, 도 10에 도시된 RuO<sub>2</sub>가 함유된 씨딩층을 형성하기 위해서는 산소 가스의 유량에 대한 루테늄 소스의 유량비는 ( $4 \times 10^{-5}$ )이하이다.

또한, 화학기상 증착 햄버의 압력은 5 내지 50Torr이고 온도는 200 내지 400°C인 것이 바람직하며, 이런 쌔딩층은 300 Å 미하(더욱 바람직하게는 100 Å 미하)가 바람직하다. 그리고 전술한 쌔딩층 상면에 형성될 주층을 형성하기 위해, 햄버의 압력은 0.1 ~10Torr로 조절하는 것이 바람직하다. 루테늄 소스로 Ru(Et<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>를 사용하고 샤워헤드형(Shower head type)의 반응 햄버를 사용할 경우에는 기판 온도를 270~350°C로 압력을 20~30Torr로 조절하여 쌔딩층을 형성한다. 주층을 형성하기 위해서, 기판 온도를 쌔딩층 형성 시와 동일한 온도 범위에서 쌔딩층 형성 시의 기판 온도 보다 상대적으로 높게 하고 햄버의 압력을 0.5~5Torr로 조절한다.

도 11a 및 도 11b는 깊이가 1000nm이고 110nm의 단축 방향의 임계치(CD:critical dimension)를 가지는 트렌치를 구비한 패턴 상에 본 발명의 사상에 따라 형성된 루테늄막의 평면 및 단면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진들이다.  $\text{RuO}_2$ 가 합유된 씨딩층은 320°C, 20 Torr,  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 의 유량은 0.03sccm, 산소가스의 유량은 1250sccm으로 하여 20초간 증착하여 형성하고, 주층은 320°C, 0.5 Torr,  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 의 유량은 0.045ccm, 산소가스의 유량은 45sccm으로 하여 4분간 증착하여 형성한 것이다. 도면에 나타난 바와 같이, 깊은 트렌치의 내벽을 따라 하지막의 노출없이 루테늄막이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다.

卷之三

화학기상증착 챔버 내로 공급되는 산소 가스의 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비를 조절(감소)하여 단자 도포성이 및 모풀로지가 양호한, 루테늄 산화막을 포함하는 쌈당층을 형성할 수 있다. 따라서, 트렌치 또는 흙이 제공된 하지막에 모풀로지 및 단자 도포성이 우수한 루테늄막을 증착할 수 있다. 예를 들면, 실린더형 또는 편평형과 같은 캐캐시터의 하부/상부 전극으로 루테늄막을 형성할 때 물발명을 적용하면, 누설 전류가 감소되면서도 모풀로지와 단자 도포성이 양호한 캐캐시터를 형성할 수 있게 된다.

## 청구항 1. 웨이퍼가 적재된 화학기상증착 햄버를 준비하는 단계.

상기 화학 기상 증착 햄버 내로 유입되는 산소 가스의 유량에 대한 상기 화학 기상 증착 햄버로 유입되는 루테늄 소스의 유량의 비를 조절하여, 상기 웨이퍼 상에 루테늄 산화물은 포함하는 씨딩층을 형성하는 단계, 및

상기 씨딩층 형성 시 사용되었던 상기 산소 가스의 유량에 대한 상기 루테늄 소스의 유량비를 증가시켜 상기 씨딩층 상에 루테늄으로 이루어지는 주층을 형성하는 단계를 포함하는 루테늄막 형성 방법.

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 상기 씨딩층 형성 단계에서 채용될 수 있는 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비는, 상기 씨딩층의 충학속도가 급격히 증가하는 시점을 기준으로 하여 결정되는 루테늄막 형성 방법.

청구항 3. 제 1 항에 있어서, 상기 씨딩층 형성을 위해 사용되는 상기 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비는 산소 가스의 유량 및 루테늄 소스 유량 중의 적어도 하나를 조절함으로써 결정되는 루테늄막 형성 방법.

청구항 4. 제 1 항에 있어서, 상기 씨딩층 형성 단계에서 채용될 수 있는 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비는 상기 화학 기상 증착 햄버의 구조, 압력, 온도 또는 루테늄 소스의 종류에 따라 변동되는 루테늄막 형성 방법.

청구항 5. 제 1 항에 있어서, 상기 씨딩층 형성 단계에서 상기 화학기상증착 햄버의 압력은 제 1 압력으로 유지되고 상기 산소 가스의 유량은 제 1 유량으로 유지되며, 상기 주층 형성 단계에서는 상기 화학 기상증착 햄버의 압력은 상기 제 1 압력보다 낮은 제 2 압력으로 유지되고 산소 가스의 유량은 상기 제 1 유량보다 적은 제 2 유량으로 유지되는 루테늄막 형성 방법.

청구항 6. 제 5 항에 있어서, 상기 제 1 압력은 5 내지 50Torr인 루테늄막 형성 방법.

청구항 7. 제 5 항에 있어서, 상기 제 2 압력은 0.1 내지 10Torr인 루테늄막 형성 방법.

청구항 8. 제 5 항에 있어서, 상기 제 1 유량은 500 내지 2000sccm인 루테늄막 형성 방법.

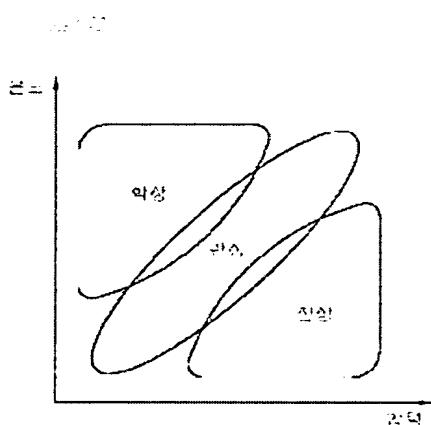
청구항 9. 제 5 항에 있어서, 상기 제 2 유량은 10 내지 300sccm인 루테늄막 형성 방법.

청구항 10. 제 1 항 또는 제 6항에 있어서, 상기 씨딩층 및 상기 루테늄 주층의 형성 단계에서, 상기 화학 기상증착 햄버의 온도는 200 내지 400°C로 유지되는 루테늄막 형성 방법.

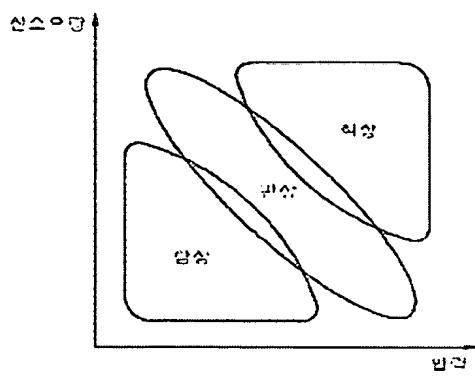
청구항 11. 제 10항에 있어서, 상기 화학 기상 증착 햄버의 온도는 상기 씨딩층 형성 단계 보다 상기 루테늄 주층 형성 단계에서 더 높은 루테늄막 형성 방법.

청구항 12. 제 1 항에 있어서, 상기 루테늄 소스는 기화된  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  또는  $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 인 루테늄막 형성 방법.

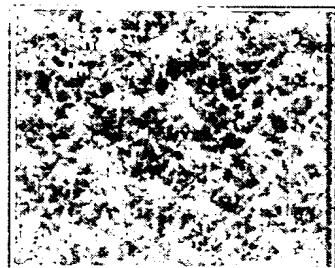
청구항 13. 제 1 항에 있어서, 상기 루테늄 소스로  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 를 사용하는 경우 산소 가스 유량에 대한 루테늄 소스의 유량의 비가  $6 \sim 10^5$ 이하에서 상기 루테늄 산화막 씨딩층을 형성하는 루테늄막 형성 방법.



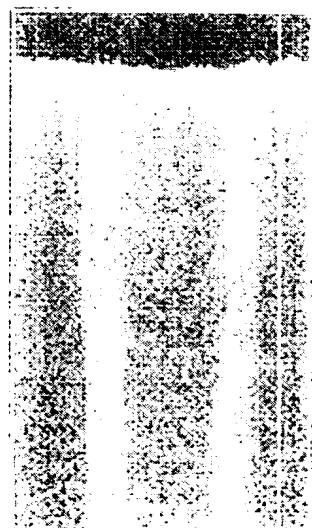
도면2



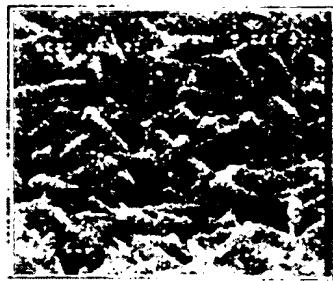
도면3



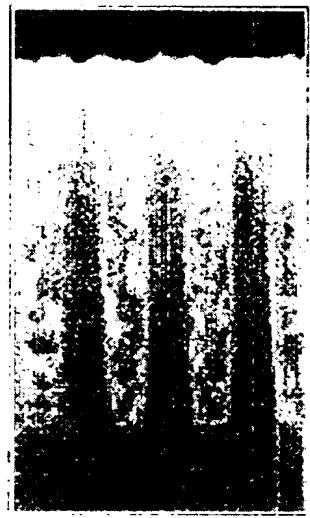
도면4



550



550



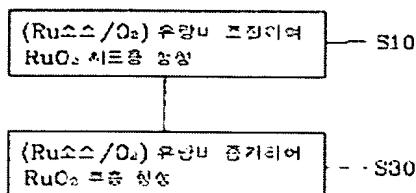
550



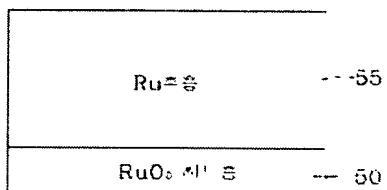
도ECD



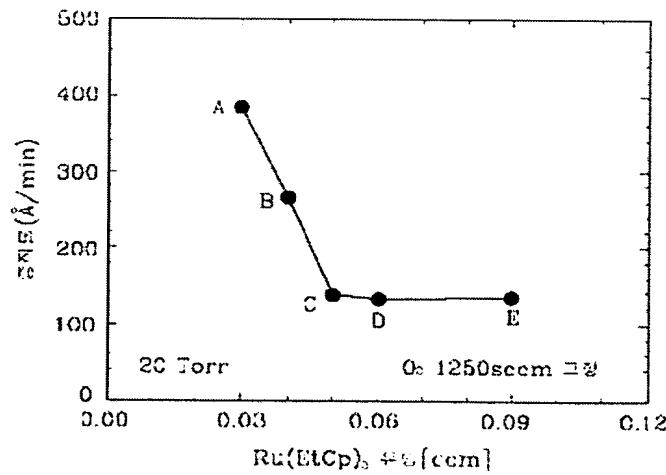
도ECD



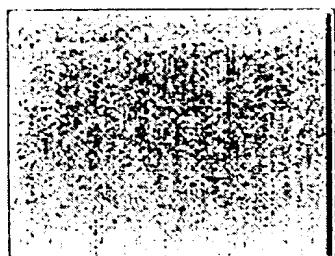
도ECD



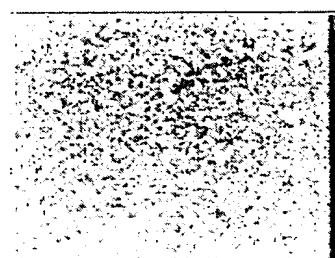
도ECD



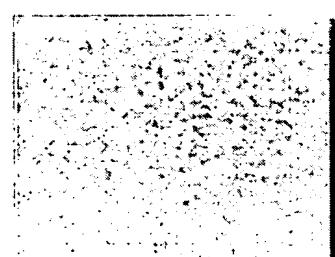
560



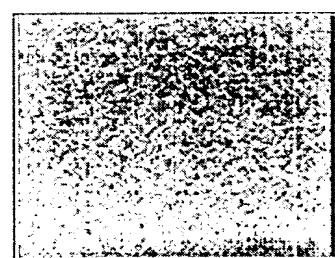
560



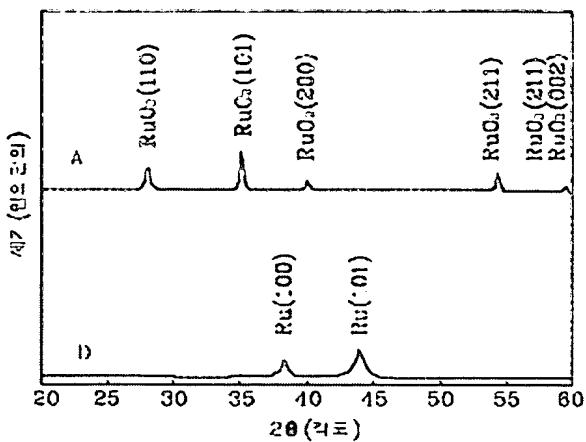
560



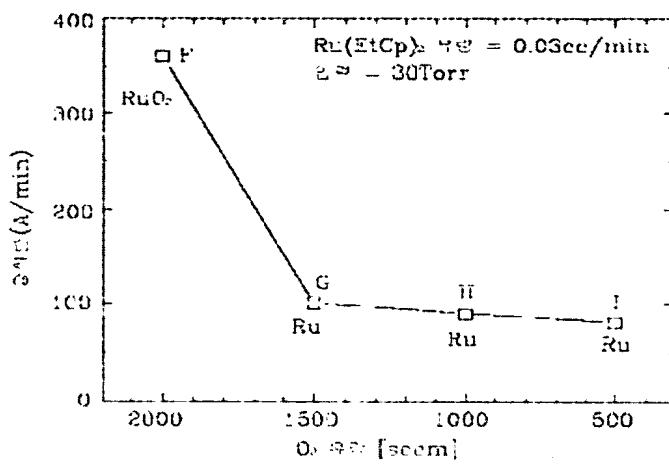
560



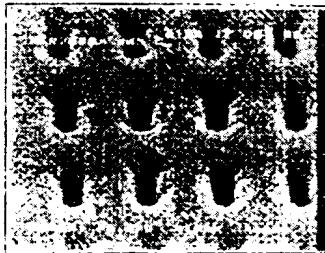
XRD



T/PD



TEM



52206

